

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-260922

(43)Date of publication of application : 13.09.2002

(51)Int.Cl.

H01F 10/18  
C30B 29/38

(21)Application number : 2001-059303

(71)Applicant : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY  
CORP

(22)Date of filing : 02.03.2001

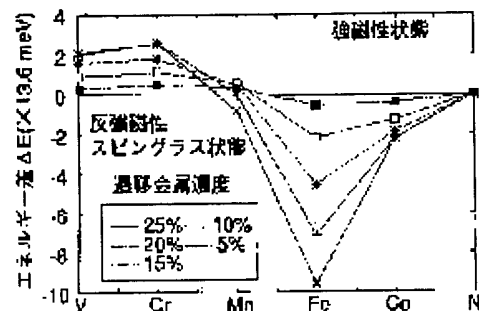
(72)Inventor : YOSHIDA HIROSHI  
SATO KAZUNORI

## (54) FERROMAGNETIC III-V GROUP NITRIDE AND METHOD FOR ADJUSTING ITS FERROMAGNETIC CHARACTERISTIC

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a ferromagnetic III-V group nitride which can be obtained by using a III-V group nitride (GaN, AlN, InN, and BN) that is transmissive to light, as well as a method for adjusting the ferromagnetic III-V group nitride by which its ferromagnetic characteristic can be adjusted.

SOLUTION: The III group elements of a III-V group nitride are displaced by at least one kind of transition metals which is selected from a group consisting of V, Cr and Mn, and a mixed crystal is formed as a result. Its ferromagnetic characteristic is adjusted by adding other anti-ferromagnetic transition metals such as Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Rh, or Ru, etc., adding a dopant, or adjusting the concentration of the transition metals.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-260922

(P2002-260922A)

(43) 公開日 平成14年9月13日 (2002.9.13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームド (参考)
H 0 1 F 10/18		H 0 1 F 10/18	4 G 0 7 7
C 3 0 B 29/38		C 3 0 B 29/38	D 5 E 0 4 9

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-59303(P2001-59303)

(22) 出願日 平成13年3月2日 (2001.3.2)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 吉田 博

兵庫県川西市大和東2丁目82番4号

(72) 発明者 佐藤 和則

大阪府箕面市牧落5丁目2番36号 第1福和荘A-12

(74) 代理人 100108671

弁理士 西 義之

Fターム(参考) 4G077 AA03 BE15 DA05 EB01 ED06

HA20

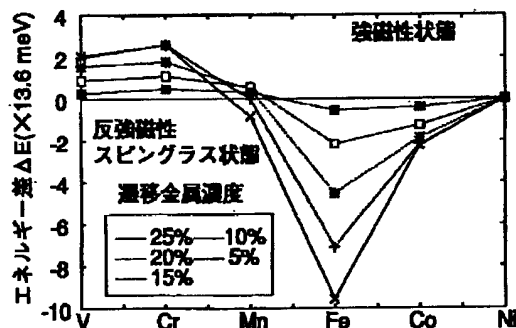
5E049 AA01 AA04 AA07 AA09 BA06

(54) 【発明の名称】 強磁性 III-V 族系窒化物及びその強磁性特性の調整方法

(57) 【要約】

【課題】 光を透過する III-V 族系窒化物 (GaN, AlN, InN, BN) を用いて強磁性が得られる強磁性 III-V 族系窒化物の提供、およびその強磁性特性を調整することができる強磁性 III-V 族系窒化物の強磁性特性を調整する方法を提供する。

【解決手段】 V, Cr, または Mn よりなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属が III-V 族系窒化物の III 族元素を置換して混晶を形成する。そして、Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Rh, または Ru などその他の反強磁性の遷移金属の添加、ドーパントの添加などやこれらの遷移金属の濃度の調整、により強磁性特性を調整する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 GaN, AlN, InN,またはBNよりなる群から選ばれるⅢⅡⅤ族系窒化物において、V, Cr,またはMnよりなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属がⅢⅡ族元素を置換して混晶を形成してなることを特徴とする単結晶強磁性ⅢⅡⅤ族系窒化物。

【請求項2】 さらに、Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Rh,またはRuよりなる群から選ばれる少なくとも1種のその他の遷移金属が混晶を形成してなることを特徴とする請求項1記載の強磁性ⅢⅡⅤ族系窒化物。

【請求項3】 n型ドーパントまたはp型ドーパントの少なくとも一方がドーピングされてなることを特徴とする請求項1または2記載の強磁性ⅢⅡⅤ族系窒化物。

【請求項4】 GaN, AlN, InN,またはBNよりなる群から選ばれるⅢⅡⅤ族系窒化物に、(1)V, Cr,またはMnよりなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素(2)前記(1)の遷移金属元素、およびTi, Fe, Co, Ni, Cu, Rh,またはRuよりなる群から選ばれる少なくとも1種のその他の遷移金属元素、または(3)前記(1)または(2)の遷移金属元素と、n型ドーパントまたはp型ドーパントの少なくとも一方、のいずれかを添加し、前記(1)、(2)、または(3)の元素の添加濃度の調整により強磁性特性および/または強磁性転移温度を調整することを特徴とする強磁性ⅢⅡⅤ族系窒化物の強磁性特性の調整方法。

【請求項5】 GaN, AlN, InN,またはBNよりなる群から選ばれるⅢⅡⅤ族系窒化物に、(1)V, Cr,またはMnよりなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素(2)前記(1)の遷移金属元素、およびTi, Fe, Co, Ni, Cu, Rh,またはRuよりなる群から選ばれる少なくとも1種のその他の遷移金属元素、のいずれかを添加し、これらの添加金属元素の組合せにより強磁性特性および/または強磁性転移温度を調整することを特徴とする強磁性ⅢⅡⅤ族系窒化物の強磁性特性の調整方法。

【請求項6】 前記(2)の遷移金属元素を混晶させ、強磁性のエネルギー状態を調整するとともに、該金属元素自身により導入されたホールまたは電子による運動エネルギーによって全エネルギーを低下させることにより、強磁性状態を安定化させることを特徴とする請求項4または5記載の調整方法。

【請求項7】 前記(2)の遷移金属元素を混晶させ、該金属元素自身により導入されたホールまたは電子によって、金属原子間の磁気的相互作用の大きさと符号を制御することにより、強磁性状態を安定化させることを特徴とする請求項4または5記載の調整方法。

【請求項8】 前記(2)の遷移金属元素を混晶させ、該金属元素自身により導入されたホールまたは電子によって、金属原子間の磁気的相互作用の大きさと符号を制御するとともに、該金属元素の混晶による光の透過特性を制御することにより、所望の光フィルタ特性を有する強

磁性ⅢⅡⅤ族系窒化物とすることを特徴とする請求項4または5記載の調整方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光を透過するⅢⅡⅤ族系窒化物において強磁性特性を実現させた単結晶の強磁性ⅢⅡⅤ族系窒化物および該化合物の強磁性特性の調整方法に関する。

## 【0002】

10 【従来の技術】光を透過しながら高い強磁性特性を有する単結晶の強磁性薄膜が得られれば、大量の情報伝達に必要な光アイソレータや光による高密度磁気記録が可能になり、将来の大量情報伝達に必要な電子磁気材料を製作することができる。そのため、光を透過し、かつ強磁性を有する材料が望まれている。

20 【0003】ⅢⅡⅤ族系窒化物は、そのバンドギャップ(Eg)が大きく[GaN(Eg=3.3eV), AlN(Eg=6.4eV), BN(Eg=6.4eV)]、赤色から紫外の波長の光でも透過するという性質を有すると共に、そのエキシトンの結合エネルギーが大きく、この材料で強磁性が得られればコヒーレントなスピン状態を利用した光量子コンピュータなどの光デバイス作製のために大きな発展が期待される。

【0004】しかし、従来は、ⅢⅡⅤ族系窒化物に遷移金属をドーパした強磁性状態の例はなく、室温以上の高い強磁性転移温度(キュリー点)をもつⅢⅡⅤ族系窒化物の強磁性状態の実現は報告されていない。

## 【0005】

30 【発明が解決しようとする課題】前述のように、ⅢⅡⅤ族系窒化物を用いて安定した強磁性特性が得られれば、その化合物をエキシトンの結合エネルギーが大きいⅢⅡⅤ族系窒化物からなる半導体レーザなどの発光素子と組み合わせて利用することができたり、磁気状態を反映した円偏光した光を発生させることができ、磁気光学効果を利用する磁気光学スピンデバイス開発のために用途が非常に大きくなる。

40 【0006】さらに、前述のような光を照射し、磁気状態を変化させることにより、強磁性体メモリを構成する場合、強磁性転移温度(キュリー温度)を光の照射により変化するような温度(室温よりわずかに高い温度)に設定するなど、強磁性特性が所望の特性になるように作成する必要がある。

【0007】本発明は、このような状況に鑑みてなされたもので、光を透過するⅢⅡⅤ族系窒化物を用いて、強磁性が得られる強磁性ⅢⅡⅤ族系窒化物を提供することを目的とする。

【0008】本発明の他の目的は、強磁性ⅢⅡⅤ族系窒化物を作成するにあたり、例えば、強磁性転移温度などの、その強磁性特性を調整することができる強磁性ⅢⅡⅤ族系窒化物の強磁性特性を調整する方法を提

供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、光を透過する材料として特に適したワイドバンドギャップをもつⅢⅤ族系窒化物を用い、強磁性特性を有する単結晶を得るため鋭意検討を重ねた結果、V、Cr、Mnなどの遷移金属元素は、非平衡結晶成長法により低温でGaやAlの25at%程度を置き換え（混晶化させ）ても十分に単結晶が得られること、V、Cr、MnをⅢⅤ族系窒化物半導体に混晶させると、電子状態の変化によりホールまたは電子をドーピングする（電子を増やしたり減らす）ことにより、強磁性が得られること、V、Cr、MnなどをⅢⅤ族系窒化物に混晶させることにより、d電子にホールを添加したのと同様の効果が得られることを見出し、V、Cr、Mnなどの遷移金属元素をⅢⅤ族系窒化物に混晶化させることにより、これらの金属単体を混晶させるだけで安定した強磁性状態にすることができることを見出した。

【0010】そして、本発明者らがさらに鋭意検討を重ねた結果、V、Cr、Mnなどの遷移金属元素は、電子スピン $s=1, 3/2, 2$ をもつ高スピン状態となり、これらの遷移金属元素の濃度や混合割合を調整することにより、所望の磁気特性を有する単結晶性で、かつ、強磁性のⅢⅤ族系窒化物が得られることを見出した。

【0011】すなわち、遷移金属元素の濃度を変化したり、これらの2種類以上の組合せや、その割合を変えた混晶にしたり、n型および/またはp型のドーパントを添加したりすることにより、強磁性転移温度を可変し得ること、反強磁性や常磁性状態より強磁性状態を安定化させえること、その強磁性状態のエネルギー（例えば、僅かの差で反強磁性になるが、通常は強磁性状態を維持するエネルギー）を調整し得ること、遷移金属元素により最低透過波長が異なり、2種類以上を選択的に混晶することにより、所望のフィルタ機能をもたせ得ること、を見出した。

【0012】本発明による強磁性ⅢⅤ族系窒化物は、ⅢⅤ族系窒化物において、V、Cr、またはMnよりなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属がⅢⅤ族元素を置換して混晶を形成している。

【0013】ここに、ⅢⅤ族系窒化物とは、Ga、Al、In、またはBを含む窒化物、具体例としては、GaN、AlN、InN、BNである。

【0014】この構成にすることにより、前述の遷移金属元素はGa、AlやInなどのⅢ族元素とイオン半径が比較的近く、非平衡結晶成長法により低温で25at%位まで置換してもウルツァイト型構造の単結晶を維持すると共に、その透明性を維持しながら、ウルツァイト型構造で強磁性の性質を呈する。

【0015】前記の遷移金属元素、およびTi、Fe、Co、Ni、Cu、Rh、またはRuよりなる群から選ばれる少なくと

も1種の金属が含有されることにより、その金属元素のd電子の状態がそれぞれ異なり、ホールまたは電子をドーピングするよりも直接的に強磁性特性が変化し、強磁性転移温度などの強磁性特性を調整することができる。

【0016】n型ドーパントまたはp型ドーパントの少なくとも一方がドーピングされても、ドーパントはⅢⅤ族系窒化物の母体に入るため、遷移金属元素間の影響のように直接的ではないが、ⅢⅤ族系窒化物に近いd電子に作用して、ホールまたは電子が変動し、その強磁性特性を調整することができる。

【0017】本発明によるⅢⅤ族系窒化物の強磁性特性の調整方法は、GaN、AlN、InN、またはBNよりなる群から選ばれるⅢⅤ族系窒化物に、(1)V、Cr、またはMnよりなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素(2)前記(1)の遷移金属元素、およびTi、Fe、Co、Ni、Cu、Rh、またはRuよりなる群から選ばれる少なくとも1種のその他の遷移金属元素、または(3)前記(1)または(2)の遷移金属元素と、n型ドーパントまたはp型ドーパントの少なくとも一方、のいずれかを添加し、前記(1)、(2)、または(3)の元素の添加濃度の調整により強磁性特性および/または強磁性転移温度を調整することを特徴とする。

【0018】また、GaN、AlN、InN、またはBNよりなる群から選ばれるⅢⅤ族系窒化物に、(1)V、Cr、またはMnよりなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素(2)前記(1)の遷移金属元素、およびTi、Fe、Co、Ni、Cu、Rh、またはRuよりなる群から選ばれる少なくとも1種のその他の遷移金属元素、のいずれかを添加し、これらの添加金属元素の組合せにより強磁性特性および/または強磁性転移温度を調整することを特徴とする。

【0019】また、前記(2)に列記される金属元素を混晶させ、強磁性のエネルギーを調整すると共に、該金属元素自身により導入されたホールまたは電子による運動エネルギーによって全エネルギーを低下させることにより、強磁性状態を安定化させることができる。

【0020】また、前記(2)に列記される金属元素を混晶させ、遷移金属元素自身により導入されたホールまたは電子によって、金属原子間の磁氣的相互作用の大きさと符号を制御することにより、強磁性状態を安定化させることができる。

【0021】さらに、前記(2)に列記される金属元素を混晶させ、遷移金属元素自身により導入されたホールまたは電子によって、金属原子間の磁氣的相互作用の大きさと符号を制御すると共に、遷移金属元素の混晶による光の透過特性を制御することにより、所望の光フィルタ特性を有する強磁性ⅢⅤ族系窒化物とすることができる。

【0022】

【発明の実施の形態】次に、図面を参照しながら本発明

10

20

30

40

50

による強磁性III-V族系窒化物、およびその強磁性特性の調整方法について説明をする。本発明による強磁性III-V族系窒化物は、V、Cr、またはMnよりなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属がIII-V族系窒化物のIII族元素を置換して混晶を形成している。

【0023】前述のように、本発明者らは、III-V族系窒化物を用いて強磁性材料を得るために鋭意検討を重ねた。その結果、の遷移金属元素は、反強磁性スピンガラス状態を示すFeより3d電子が減ることにより、図2に、GaNにおける反強磁性スピンガラス状態の全エネルギーと強磁性状態の全エネルギーとの差 $\Delta E$ が示されるように、いずれも、V、Cr、またはMnのみを単独で混晶させるだけで強磁性を示すことを見出した。

【0024】図2に示す混晶割合は、GaNのGaに対して、5、10、15、20、25at%の例であるが、混晶割合としては、数%でも強磁性を示し、また、多くても結晶性および透明性を害することがなく、1at%から100at%、好ましくは5at%~25at%であれば、充分な強磁性を得やすい。この遷移金属元素は1種類である必要はなく、後述するように2種類以上を混晶（合金化）することができる。

【0025】このような遷移金属元素を含有するGaN化合物の薄膜を成膜するためには、例えば、図1に概略を示すようなMBE装置を使用することができる。MBE装置を用いて、 $1.33 \times 10^{-6}$ Pa程度の超高真空を維持できるチャンバー1内の基板ホルダー4に、GaN化合物を成長する、例えば、SiCやサファイアなどの基板5を設置し、ヒータ7により基板5を加熱できるようにしている。

【0026】そして、基板ホルダー4に保持される基板5と対向するように、成長する化合物を構成する元素の材料（ソース）Gaを入れたセル2a、V、Cr、Mnなどの遷移金属元素を入れたセル（1個しか示されていないが、2種類以上を混晶させる場合は2個以上設けられている）2b、n型ドーパントのSi、GeやOなどを入れたセル2c、p型ドーパントのMg、BeやCを入れたセル2d、ラジカルチッ素Nを発生させるRFラジカルセル3aが設けられている。なお、Gaや遷移金属などの固体原料はこれらの金属の窒化物をセルに入れて加熱して原子状にすることもできる。

【0027】なお、固体（単体）を入れるセル2a~2dは、それぞれに加熱装置（図示されていない）が設けられ、加熱により固体ソースを原子状にして蒸発させられる様になっており、ラジカルセル3aは、図に示されるようにRF（高周波）コイル8により活性化させている。

【0028】このGa、遷移金属元素およびn型ドーパント材料としては、純度99.9999%の固体ソースを原子状にし、また、N<sup>+</sup>または励起状態のN<sub>2</sub>は、N<sub>2</sub>分子もしくはNH<sub>3</sub>を前述のラジカルセルにより活性化して使用する。

なお、Gaや遷移金属元素は分子ガスにマイクロ波領域の

電磁波を照射することにより原子状にすることもできる。

【0029】そして、GaNを成長させながら、n型ドーパントのSiやOを流量 $1.33 \times 10^{-5}$ Paで、さらに、p型ドーパントである原子状Mg、BeやCを $6.65 \times 10^{-5}$ Paで、また、例えば、V、Cr、またはMnの原子状遷移金属元素を $1.33 \times 10^{-5}$ Paで、同時に、基板5上に流しながら、350~800°Cで成膜することにより、V、Cr、またはMnを混晶させたGaN薄膜6を成長させることができる。以上の説明では、n型ドーパントやp型ドーパントをドーピングする例で説明しているが、前述の図2および後述する表1および表2の例は、いずれのドーパントもドーピングしないで、V、CrまたはMnのみをドーピングした例である。

【0030】このようにして、V、Cr、またはMnを混晶させたGaN薄膜は、図2に示されるように、V、Cr、またはMnが、反強磁性スピンガラス状態の全エネルギーと強磁性状態の全エネルギーとの差 $\Delta E$ が、それぞれ、 $2.04 \times 13.6\text{meV}$ 、 $2.57 \times 13.6\text{meV}$ 、 $0.55 \times 13.6\text{meV}$ と大きく、強磁性を示していることが分かる。なお、図2のデータは、第一原理計算（原子番号を入力パラメータとしてシミュレーションする）によるデータであり、各遷移金属の濃度依存性を示してある。Fe、Co、Niは反強磁性スピンガラスとなる。

【0031】この例では、GaN化合物に遷移金属元素をドーピングしたが、GaNのGaの一部がAlやBなどの他のIII族元素と置換したIII-V族系窒化物では、バンドギャップの大きさが制御でき、しかも、GaNと同様の構造であり、バンドギャップが異なるのみであるので同じように強磁性の単結晶が得られる。

【0032】本発明の強磁性GaN系化合物によれば、Gaとイオン半径がほぼ同じの遷移金属元素を混晶させているため、Ga<sup>3+</sup>が遷移金属元素のV<sup>2+</sup>、Cr<sup>2+</sup>やMn<sup>2+</sup>などと置換されて、ウルツァイト型構造を維持する。しかも、V、Cr、またはMnは、ホールが増加する電子構造になっており、図2に示されるように、このままの状態が強磁性状態で安定する。しかも、この強磁性GaNは、後述する表1および表2にも示されるように、その磁気モーメントが大きく、 $2.94 \times 9.274\text{J/T}$  ( $2.94\mu\text{B}$ （ボア磁子））の磁気モーメントを持つCr含有GaN系化合物が得られ、非常に磁性の強い強磁性磁石が得られる。なお、図6は、GaN中のVの電子状態密度であり、ハーフメタリック（上向きスピンの金属で下向きスピンは半導体）状態を示している。また、図7は、GaN中のCrの電子状態密度であり、ハーフメタリック（上向きスピンの金属で下向きスピンは半導体）状態を示している。

【0033】次に、V、Cr、またはMnの濃度を変えることによる磁気特性の変化を調べた。前述の25at%濃度の遷移金属元素を含有させたものの他に濃度が5、10、15、20at%のものを作製し、それぞれの磁気モーメント（ $\times 9.274\text{J/T}$ ）および強磁性転移温度（度K）を調べた。磁

気モーメントおよび強磁性転移温度はSQUID (superconducting quantum interference device; 超伝導量子干渉素子) による帯磁率の測定から得られたものである。

【0034】その結果が表1および表2に示されている。表1および表2から、混晶割合が大きくなる(濃度が高い)ほど強磁性転移温度が上昇する傾向が見られ、\*

\* 混晶割合にほぼ比例して増加する。この関係を図3に示す。また、スピン間の強磁性的相互作用も遷移金属元素濃度の増加に伴って増大することが分かる。

【0035】

【表1】

遷移金属の種類	遷移金属の濃度 (at%)	磁気モーメント ( $\mu_B$ )	強磁性転移温度 (度 K)
V	5	1.05	90
Cr	5	2.85	160
Mn	5	4.00	110

【0036】

※ ※【表2】

遷移金属の種類	遷移金属の濃度 (at%)	磁気モーメント ( $\mu_B$ )	強磁性転移温度 (度 K)
V	25	1.88	690
Cr	25	2.94	860
Mn	25	3.96	-280 (反強磁性)

【0037】前述のように、V、Cr、またはMnは、電子スピン $s=1, 3/2, 2$ をもつ高スピン状態となり、この表1および表2、ならびに図3からも明かなように、その濃度を変化させることにより、強磁性的なスピン間相互作用と強磁性転移温度を調整し、制御することができることが分かる。なお、強磁性転移温度は、300度K以上になるようにすることが、実用上好ましい。

【0038】さらに、本発明者らは、V、Cr、またはMnの少なくとも1種とその他の反強磁性の遷移金属元素を1種以上混晶させることにより、ホールや電子の状態を調整できると共に、それぞれの磁気特性を併せもたせることができることを見出した。例えば、V、CrやMnとその他の反強磁性のFeを混晶させ、VとFe、CrとFe、MnとFeを合わせて25at%とし、 $V_{0.25-x}Fe_xGa_{0.75}N$ の $x$ を種々変化させた。その結果、図4に示されるように、強磁性転移温度を大きく変化させることができ、 $x=0.12$ で0度Kとすることができ、 $x=0\sim0.12$ の範囲を選定することにより、所望の強磁性転移温度に設定することができる。

【0039】また、CrやMnとFeを同様に合わせて25at%混晶させ、 $Cr_{0.25-x}Fe_xGa_{0.75}N$ や $Mn_{0.25-x}Fe_xGa_{0.75}N$ の $x$ を種々変化させることができる。また、図示されていないが、磁気モーメントについても両者の混合割合に応じた磁気モーメントが得られる。

【0040】前述の各例は、V、Cr、またはMnの少なくとも1種とその他の反強磁性の遷移金属元素を1種以上ドーピングすることにより、その強磁性特性を変化させたが、n型ドーパントまたはp型ドーパントをドーピングしても、同様にホールまたは電子の量を変化させることができ、その強磁性状態を変化させることができる。この場合、n ★50

★型ドーパントまたはp型ドーパントは、GaNの伝導帯や価電子帯に入り、その近くにある遷移金属元素のd電子に作用するため、必ずしもドーピングされたドーパントがそのまま全て作用することにはならないが、d電子に作用することにより、その強磁性状態を変化させ、強磁性転移温度にも変化を与える。

【0041】例えば、n型ドーパントをドーピングすることにより、電子を供給したことになり、V、CrやMnを混晶させながらn型ドーパントをドーピングすることは、前述のV、CrやMnにさらにFeを添加するのと同様の効果が得られ、Mnと共にp型ドーパントをドーピングすることは、前述のMnにCrを添加するのと同様の効果が得られる。

【0042】例えば、n型ドーパントまたはp型ドーパント(電子またはホール)のドーピングによる(反強磁性スピンガラス状態の全エネルギー) - (強磁性状態の全エネルギー) =  $\Delta E$ 、の変化が顕著であるCrをGaNに混晶させた例で、不純物をドーピングしたときの不純物濃度(at%)に対する $\Delta E$ の関係を図5に示す。

【0043】このように、ホールの導入により強磁性が安定化し、一方、電子ドーピングにより強磁性が消失するので、その強磁性特性を調整することができる。V、Mnなどの遷移金属元素は、元々強磁性を示し、反強磁性スピンガラス状態との間でこれほど大きな変化はないが、同様の強磁性状態を変化させることができ、強磁性転移温度を調整することができる。なお、このドーピングによる調整は、前述の遷移金属を混晶する調整と異なり、磁気モーメントそのものはGaNに混晶させた遷移金属の種類により定まる値を維持する。

【0044】n型ドーパントとしては、Si、GeもしくはB

を使用することができ、ドーピングの原料としては、これらの窒化物を使用することもできる。また、ドナー濃度としては、 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 以上であることが好ましい。例えば、 $10^{20} \sim 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 程度にドーパすれば、前述の混晶割合の1～10%程度に相当する。また、p型ドーパントとしては、前述のようにMg, Be, またはCを用いることができる。この場合、p型ドーパントはドーピングしにくい、n型ドーパントを同時に僅かにドーピングすることにより、p型濃度を大きくすることができる。

【0045】本発明者らは、さらに鋭意検討を重ねた結果、III-V族系窒化物に混晶させる遷移金属がVかCrかMnにより、その透過する最小の波長が異なり、V, Cr, またはMnの少なくとも1種とその他の遷移金属元素を1種類以上混晶することにより、その透過する光の最小波長を調整することができ、所望の波長以下の光をカットする光フィルタを形成することができることを見出した。

【0046】すなわち、所望の波長の光を透過させる強磁性のIII-V族系窒化物が得られる。V, Cr, またはMnを25at%GaNに混晶させたときの透過する光の最小波長は表3に示す通りになった。

【0047】

【表3】

遷移金属の種類	遷移金属の濃度(at%)	最小波長(nm)
GaN: V	25	400
GaN: Cr	25	390
GaN: Mn	25	380

すなわち、この例によれば、所望の波長の光に対して、透明な強磁性磁石を得ることができる。

【0048】以上のように、本発明によれば混晶される金属元素自身などにより導入されたホールまたは電子の運動エネルギーによって、全エネルギーを変化させることができ、その全エネルギーを低下させるように導入するホールまたは電子を調整しているため、強磁性状態を安定化させることができる。また、導入されるホールまたは電子によって金属原子間の磁気的相互作用の大きさおよび符号が変化し、そのホールまたは電子によってこれらを制御することにより、強磁性状態を安定化させることができる。

【0049】前述の例では、III-V族系窒化物の薄膜を成膜する方法として、MBE(分子線エピタキシー)装置を用いたが、MOCVD(有機金属化学気相成長)装置でも同様に成膜することができる。この場合、Ga, Alや遷移金属などの金属材料は、例えば、ジメチルガリウムやジメチルアルミニウムなどの有機金属化合物として、MOCVD装置内に導入する。このようなMBE法やMOCVD法などを用いれば、非平衡状態で成膜することができ、所望

の濃度で遷移金属元素などをドーピングすることができる。

【0050】成膜の成長法としては、これらの方法に限らず、Ga窒化物固体、Al窒化物固体、遷移金属元素金属の固体をターゲットとし、活性化したドーパントを基板上に吹きつけながら成膜するレーザアブレーション法でも薄膜を成膜することができる。

【0051】さらに、遷移金属元素やその酸化物を原料としてドーパする場合、ラジオ波、レーザ、X線、または電子線によって電子励起して原子状にするECRプラズマを用いることもできる。n型ドーパントやp型ドーパントでも同様にECRプラズマを用いることができる。このようなECRプラズマを用いることにより、原子状にして高濃度までドーパすることができるというメリットがある。

【0052】

【発明の効果】本発明によれば、III-V族系窒化物にV, Cr, またはMnの少なくとも1種を含有させるだけで、強磁性単結晶が得られるため、すでに実現しているn型およびp型の透明電極として使用されているZnOや透明伝導酸化物(TCO)、光ファイバと組み合わせることにより、量子コンピュータや大容量光磁気記録、また、可視光から紫外領域に亘る光エレクトロニクス材料として、高性能な情報通信、量子コンピュータへの応用が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の強磁性III-V族系窒化物薄膜を形成する装置の一例の説明図である。

【図2】V, Cr, Mnなどの遷移金属をGaNに混晶させたときの反強磁性スピンガラス状態の全エネルギーと強磁性状態の全エネルギーとの差 $\Delta E$ を示す図である。

【図3】GaNに混晶させる遷移金属の濃度を変えたときの強磁性転移温度の変化を示す図である。

【図4】2種類以上の遷移金属元素を混晶させたときのその割合による強磁性転移温度の変化の状態を説明する図である。

【図5】Crを例としたn型またはp型のドーパントを添加したときの磁性状態の変化を示す説明図である。

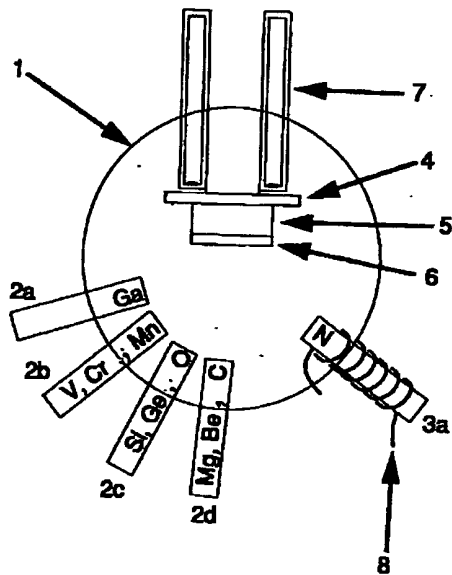
【図6】GaN中のVの電子状態密度であり、ハーフメタリック(上向きスピンの金属で下向きスピンは半導体)状態を示す図である。

【図7】GaN中のCrの電子状態密度であり、ハーフメタリック(上向きスピンの金属で下向きスピンは半導体)状態を示す図である。

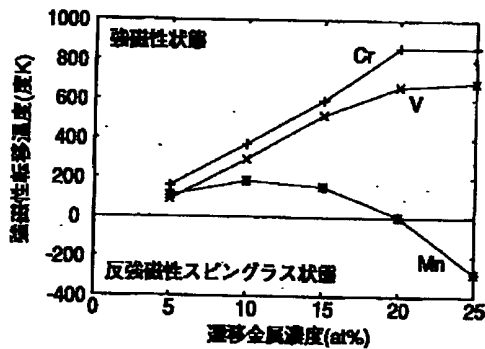
【符号の説明】

- 1 チャンバー
- 2, 3 セル
- 5 基板
- 6 V, Cr, またはMnを含有するGaN薄膜

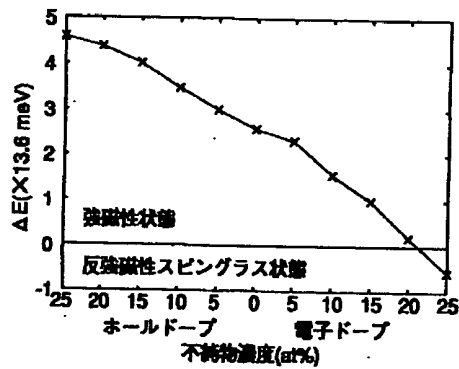
【図1】



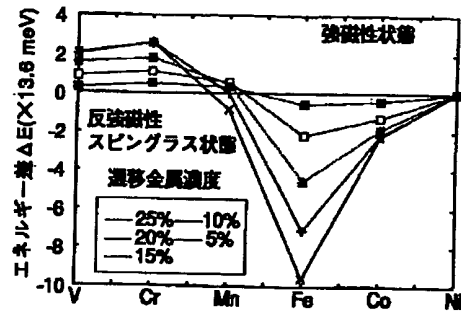
【図3】



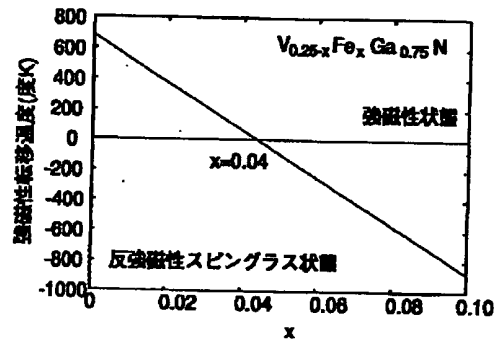
【図5】



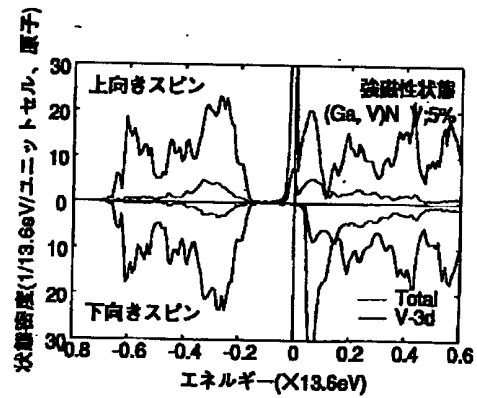
【図2】



【図4】

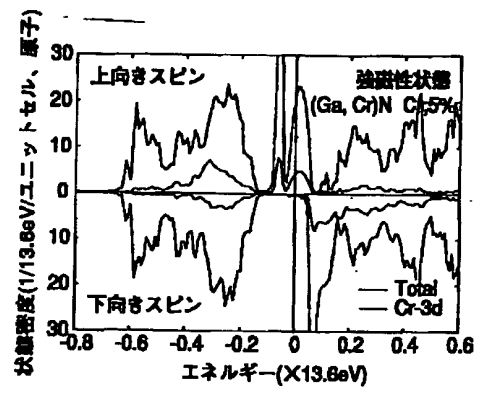


【図6】





【図7】



\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

- [Claim 1] The single crystal ferromagnetism-V group system nitride to which at least one sort of transition metals chosen from the group which consists of V, and Cr or Mn replace an III group element, form mixed crystal, and are characterized by the bird clapper in the III-V group system nitride chosen from the group which consists of GaN, AlN, and InN or BN.
- [Claim 2] Furthermore, the ferromagnetic III-V group system nitride according to claim 1 to which the transition metals of at least one sort of others which are chosen from the group which consists of Ti, Fe, Co, nickel, Cu, and Rh or Ru form mixed crystal, and are characterized by the bird clapper.
- [Claim 3] The ferromagnetic III-V group system nitride according to claim 1 or 2 which at least n type dopant or p type dopant either is doped, and is characterized by the bird clapper.
- [Claim 4] To the III-V group system nitride chosen from the group which consists of GaN, AlN, and InN or BN (1) V and at least one sort of transition-metals elements chosen from the group which consists of Cr or Mn (2) The transition-metals element of the above (1), And the transition-metals element of at least one sort of others chosen from the group which consists of Ti, Fe, Co, nickel, Cu, and Rh or Ru or (3) The above (1) or (2) transition-metals elements, Even if there are few n type dopants or p type dopants, on the other hand, it adds whether it is \*\*\*\*\*. The above (1), (2), or the adjustment method of the ferromagnetic property of the ferromagnetic III-V group system nitride characterized by adjusting a ferromagnetic property and/or a ferromagnetic transition temperature by adjustment of the addition concentration of the element of (3).
- [Claim 5] To the III-V group system nitride chosen from the group which consists of GaN, AlN, and InN or BN (1) V and at least one sort of transition-metals elements chosen from the group which consists of Cr or Mn (2) The transition-metals element of the above (1), And Ti, Fe, Co, nickel, Cu, the transition-metals element of at least one sort of others chosen from the group which consists of Rh or Ru, The adjustment method of the ferromagnetic property of the ferromagnetic III-V group system nitride characterized by adding whether it is \*\*\*\*\* and adjusting a ferromagnetic property and/or a ferromagnetic transition temperature with the combination of these addition metallic elements.
- [Claim 6] The adjustment method according to claim 4 or 5 characterized by stabilizing a ferromagnetic state by reducing a total energy by the kinetic energy by the hole or electron introduced by this metallic element itself while carrying out mixed crystal of the transition-metals element of the above (2) and adjusting a ferromagnetic energy state.
- [Claim 7] The adjustment method according to claim 4 or 5 characterized by stabilizing a ferromagnetic state by carrying out mixed crystal of the transition-metals element of the above (2), and controlling the size and sign of a magnetic interaction between metal atoms by the hole or electron introduced by the metallic element itself [ this ].
- [Claim 8] The adjustment method according to claim 4 or 5 characterized by considering as the ferromagnetic III-V group nitride which has a desired light-filter property by carrying out mixed crystal of the transition-metals element of the above (2), and controlling the transparency property of the light by the mixed crystal of this metallic element by it while controlling the size and sign of a magnetic interaction between metal atoms by the hole or electron introduced by the metallic element itself this ].

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the adjustment method of the ferromagnetic property of the ferromagnetic III-V group system nitride of the single crystal which made the ferromagnetic property realize in the III-V group system nitride which penetrates light, and this compound.

[0002]

[Description of the Prior Art] If the ferromagnetic thin film of a single crystal which has a ferromagnetic high property is obtained penetrating light, the high-density magnetic recording by an optical isolator and light required for a lot of communication of information becomes possible, and can produce an electronic magnetic adjuster required for future extensive communication of information. Therefore, material which penetrates light and has ferromagnetism is desired.

[0003] The band gap ( $E_g$ ) greatly a III-V group system nitride [GaN ( $E_g=3.3\text{eV}$ ), While having the property to also penetrate the light of ultraviolet wavelength from AlN ( $E_g=6.4\text{eV}$ ), BN ( $E_g=6.4\text{eV}$ )], and red The binding energy of the exciton is large, and if ferromagnetism is acquired with this material, the big development for optical device production of the photon computer using the coherent spin state etc. is expected.

[0004] However, there is no example of the ferromagnetic state which doped transition metals to the III-V group system nitride conventionally, and realization of the ferromagnetic state of a III-V group system nitride with a ferromagnetic high transition temperature beyond a room temperature (Curie point) is not reported.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As mentioned above, if the ferromagnetic property stabilized using the III-V group system nitride is acquired, the compound can be used combining light emitting devices, such as semiconductor laser which the binding energy of an exciton becomes from a large III-V group system nitride, or the light reflecting the magnetic state which carried out the circular polarization of light can be generated, and a use will benefit very large the magneto-optics spin device development using the magneto-optical effect.

[0006] Furthermore, the above light is irradiated, and when it constitutes ferromagnetic memory by changing a magnetization state, it is necessary to create setting a ferromagnetic transition temperature (Curie temperature) as temperature (temperature slightly higher than a room temperature) which changes with irradiation of light etc. so that a ferromagnetic property may turn into a desired property.

[0007] this invention was made in view of such a situation, and aims at offering the ferromagnetic III-V group system nitride from which ferromagnetism is acquired using the III-V group system nitride which penetrates light.

[0008] Other purposes of this invention are to offer the method of adjusting the ferromagnetic property of a ferromagnetic III-V group system nitride that it hits creating a ferromagnetic III-V group system nitride, for example, the ferromagnetic properties, such as a ferromagnetic transition temperature, can be adjusted.

[0009]

[Means for Solving the Problem] This invention persons use a III-V group system nitride with the wideband gap for which it was suitable especially as a material which penetrates light. In order to obtain the single crystal which has a ferromagnetic property, as a result of repeating examination wholeheartedly, transition-metals elements, such as V, Cr, and Mn About [ of Ga or aluminum ] 25at% is replaced at low temperature by the non-balancing crystal-growth method (making it mixed-crystal-ize), and a single crystal is fully obtained also for \*\*, If mixed crystal of V, Cr, and Mn is carried out to a III-V group system nitride semiconductor, by what (an electron is increased or it reduces) a hole or an electron is doped for by change of an electronic state By carrying out mixed crystal of that ferromagnetism is acquired, V, Cr, Mn, etc. to a III-V group system nitride it found out that it could change into the ferromagnetic state stabilized only by carrying out mixed crystal of the metal simple substance of these by finding out that the effect same with having added the hole into d electron is acquired, and making a III-V group system nitride mixed-crystal-ize transition-metals elements, such as V, Cr, and Mn [0010] and the result to which this invention persons repeated examination further wholeheartedly -- transition-metals elements, such as V, Cr, and Mn, -- electron spin  $s = \pm \frac{1}{2}$  by being in high spin state with 1,  $\frac{3}{2}$ , and adjusting the concentration and the mixed rate of these transition-metals elements, it is the single crystal nature which has desired magnetic properties, and found out that a ferromagnetic III-V group system nitride was obtained [ 2 and 2 ]

[0011] Namely, by changing the concentration of a transition-metals element, making it these two or more kinds of

combination, and the mixed crystal which changed the rate, or adding n type and/or a p type dopant Energy of that it can carry out adjustable [ of the ferromagnetic transition temperature ], that a ferromagnetic state may be stabilized from antiferromagnetism or a paramagnetism state, and its ferromagnetic state (for example, although it becomes antiferromagnetism with few differences) Usually, it found out that desired filter ability could be given by the minimum transmitted wave length's changing with that the energy which maintains a ferromagnetic state can be adjusted, and transition-metals elements, and carrying out mixed crystal of the two or more kinds alternatively.

[0012] In a III-V group system nitride, at least one sort of transition metals chosen from the group which consists of V, and Cr or Mn replace an III group element, and the ferromagnetic III-V group system nitride by this invention forms mixed crystal.

[0013] As the nitride and the example which a III-V group system nitride contains Ga, aluminum, and In or B here, they are GaN, AlN, InN, and BN.

[0014] Even if an III group element and ionic radii, such as Ga, aluminum, and In, replace the above-mentioned transition-metals element to 25at% grade at low temperature by near and the non-balancing crystal-growth method comparatively, while maintaining the single crystal of the Ur Die Zeit type structure by making it this composition, a property ferromagnetic with the Ur Die Zeit type structure is presented maintaining the transparency.

[0015] When at least one sort of metals chosen from the group which consists of the aforementioned transition-metals element and Ti, Fe, Co, nickel, Cu, and Rh or Ru contain, the states of d electron of the metallic element can differ, respectively, a ferromagnetic property can change directly rather than it dopes a hole or an electron, and ferromagnetic properties, such as a ferromagnetic transition temperature, can be adjusted.

[0016] Although a dopant is not so direct as the influence of [ between transition-metals elements ] in order to go into the parent of a III-V group system nitride even if either [ at least ] n type dopant or p type dopant is doped, it acts on d electron near a III-V group system nitride, a hole or an electron is changed, and the ferromagnetic property can be adjusted.

[0017] The adjustment method of the ferromagnetic property of the III-V group system nitride by this invention To the III-V group system nitride chosen from the group which consists of GaN, AlN, and InN or BN (1) V and at least one sort of transition-metals elements chosen from the group which consists of Cr or Mn (2) The transition-metals element of the above (1), And the transition-metals element of at least one sort of others chosen from the group which consists of Ti, Fe, Co, nickel, Cu, and Rh or Ru or (3) The above (1) or (2) transition-metals elements, At least, on the other hand, it adds whether it is \*\*\*\*\* and is characterized by the thing of n type dopant or p type dopant for which adjustment of the addition concentration of the element of the above (1), (2), or (3) adjusts a ferromagnetic property and/or a ferromagnetic transition temperature.

[0018] To moreover, the III-V group system nitride chosen from the group which consists of GaN, AlN, and InN or BN (1) V and at least one sort of transition-metals elements chosen from the group which consists of Cr or Mn (2) The transition-metals element of the above (1), And Ti, Fe, Co, nickel, Cu, the transition-metals element of at least one sort of others chosen from the group which consists of Rh or Ru, It adds whether it is \*\*\*\*\* and is characterized by adjusting a ferromagnetic property and/or a ferromagnetic transition temperature with the combination of these addition metallic elements.

[0019] Moreover, while carrying out mixed crystal of the metallic element listed above (2) and adjusting ferromagnetic energy, a ferromagnetic state can be stabilized by reducing a total energy by the kinetic energy by the hole or electron introduced by the metallic element itself [ this ].

[0020] Moreover, a ferromagnetic state can be stabilized by carrying out mixed crystal of the metallic element listed above (2), and controlling the size and sign of a magnetic interaction between metal atoms by the hole or electron introduced with the transition-metals element itself.

[0021] Furthermore, it can consider as the ferromagnetic III-V group system nitride which has a desired light-filter property by carrying out mixed crystal of the metallic element listed above (2), and controlling the transparency property of the light by the mixed crystal of a transition-metals element, while controlling the size and sign of a magnetic interaction between metal atoms by the hole or electron introduced with the transition-metals element itself.

[0022]

[Embodiments of the Invention] Next, the adjustment method of the ferromagnetic III-V group system nitride by this invention and its ferromagnetic property is explained, referring to a drawing. At least one sort of transition metals chosen from the group which consists of V, and Cr or Mn replace the III group element of a III-V group system nitride, and the ferromagnetic III-V group system nitride by this invention forms mixed crystal.

[0023] As mentioned above, this invention persons repeated examination wholeheartedly, in order to obtain a ferromagnetic material using a III-V group system nitride. Consequently, when 3d electron carried out a decrease from Fe which shows an antiferromagnetism spin-glass state, the transition-metals element of \*\* found out that all showed ferromagnetism only by carrying out mixed crystal only of V, and Cr or Mn independently, as difference \*\*E of the total energy of an antiferromagnetism spin-glass state and the total energy of a ferromagnetic state in GaN was shown in drawing 2.

[0024] injuring crystallinity and transparency, even if it shows ferromagnetism even several% and makes [ many ] it as a mixed-crystal rate to Ga of GaN, although the mixed-crystal rate shown in drawing 2 is an example (5, 10, 15, 20, and 25at%) -- there is nothing -- 1at% to 100at(s)% -- if it is 5at(s)% - 25at% preferably, it will be easy to acquire sufficient ferromagnetism The number of these transition-metals elements does not need to be one, and they can carry out mixed crystal (alloying) of the two or more kinds so that it may mention later.

[0025] In order to form the thin film of the GaN compound containing such a transition-metals element, MBE equipment as

shows an outline to drawing 1 can be used. For example, it grows up a GaN compound to be the substrate electrode holder 4 in the  $1.33 \times 10$  chamber 1 which can maintain the ultra-high vacuum of about -6Pa using MBE equipment, the substrates 5, such as SiC and sapphire, are installed and a substrate 5 can be heated at a heater 7.

[0026] And cell 2a which paid the ingredients (source of the source) Ga of the element which constitutes the compound which grows so that it may counter with the substrate 5 held at the substrate electrode holder 4, The cell which put in transition-metals elements, such as V, Cr, and Mn, (although only one piece is shown) When [ two or more ] carrying out mixed crystal of the two or more kinds, RF radical cell 3a which generates cell 2d which put in Mg of cell 2c which put in Si of 2b prepared and n type dopant, germanium, O, etc., and p type dopant, Be, and C, and radical nitrogen N is prepared. In addition, solid-state raw materials, such as Ga and transition metals, can put in and heat the nitride of these metals in a cell, and can also make it the shape of an atom.

[0027] In addition, heating apparatus (not shown) is formed in each, the cells 2a-2d which put in a solid-state (simple substance) make the solid-state source the shape of an atom by heating, and are evaporated, and radical cell 3a is activating them with the RF (RF) coil 8, as shown in drawing.

[0028] As this Ga, a transition-metals element, and an n type dopant material, the solid-state source of 99.99999% of purity is made into the shape of an atom, and N<sub>2</sub> of N<sup>+</sup> or an excitation state uses N dyad or NH<sub>3</sub> </SUB>, activating it by the above-mentioned radical cell. In addition, Ga and a transition-metals element can also be made into the shape of an atom by irradiating the electromagnetic wave of a microwave range at molecule gas.

[0029] Si of n type dopant, and O, growing up GaN and by the  $1.33 \times 10$  to 5 Pa flow rate The shape of an atom Mg, Be, and C which is p type dopants furthermore, by  $6.65 \times 10$  to 5 Pa Moreover, the GaN thin film 6 to which mixed crystal of V, and Cr or Mn was carried out can be grown up by, for example, forming the atom-like transition-metals element of V, and Cr or Mn at 350-800 degrees C, passing on a substrate 5 simultaneously by  $1.33 \times 10$  to 5 Pa. Although the example which dopes n type dopant and p type dopant explains in the above explanation, the example of above-mentioned drawing 2 and Table 1 and 2 which are mentioned later is an example which doped only V, and Cr or Mn without doping any dopant.

[0030] Thus, as the GaN thin film to which mixed crystal of V, and Cr or Mn was carried out is shown in drawing 2, it turns out that V, and Cr or Mn has respectively difference \*\*E of the total energy of an antiferromagnetism spin-glass state, and the total energy of a ferromagnetic state as large as  $2.04 \times 13.6 \text{ meV}$ ,  $2.57 \times 13.6 \text{ meV}$ , and  $0.55 \times 13.6 \text{ meV}$ , and shows ferromagnetism. In addition, the data of drawing 2 are data based on the first principle calculation (it carries out a simulation, using the atomic number as an input parameter), and have shown the concentration dependency of each transition metals. Fe, Co, and nickel serve as antiferromagnetism spin glass.

[0031] In this example, although the transition-metals element was doped to the GaN compound, by the III-V group system nitride which a part of Ga of GaN replaced by other III group elements, such as aluminum and B, moreover, the size of a band gap is controllable, and it is the same structure as GaN, and since it is only that band gaps differ, a ferromagnetic single crystal is obtained similarly.

[0032] According to the ferromagnetic GaN system compound of this invention, in order to carry out mixed crystal of the transition-metals element with the almost same ionic radius to Ga, Ga<sup>3+</sup> is replaced by V<sup>2+</sup> of a transition-metals element, Cr<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, etc., and maintains the Ur Die Zeit type structure. And V, and Cr or Mn has the electronic structure which a hole increases, and as shown in drawing 2, it is stabilized in the state of ferromagnetism in the state with this. And as this ferromagnetic GaN is shown also in Table 1 and 2 mentioned later, the magnetic moment is large, a Cr content GaN system compound with the magnetic moment of  $2.94 \times 9.274 \text{ J/T}$  ( $2.94 \text{ microB}$  (Bohr magneton)) is obtained, and a powerful magnetic ferromagnetic magnet is obtained very much. In addition, drawing 6 is the electronic state density of V in GaN, and shows the half metallic (for upward spin, downward spin is semiconductor at metal) state. Moreover, drawing 7 is the electronic state density of Cr in GaN, and shows the half metallic (for upward spin, downward spin is semiconductor at metal) state.

[0033] Next, change of the magnetic properties by changing the concentration of V, and Cr or Mn was investigated. Although the above-mentioned transition-metals element of 25at% concentration was made to contain, that whose concentration is otherwise 5, 10, 15, and 20at% was produced, and each magnetic moment ( $\times 9.247 \text{ J/T}$ ) and a ferromagnetic transition temperature (degree K) were investigated. The magnetic moment and a ferromagnetic transition temperature are obtained from measurement of the susceptibility by SQUID (superconducting quantum interference device; superconducting quantum interference device).

[0034] The result is shown in Table 1 and 2. The inclination for a ferromagnetic transition temperature to rise in a mixed-crystal rate becoming larger (concentration being high) is seen, and it increases from Table 1 and 2 in proportion almost ] to a mixed-crystal rate. This relation is shown in drawing 3. Moreover, it turns out that the ferromagnetic-like interaction between spin also increases with the increase in transition-metals element concentration.

[0035]

[Table 1]

遷移金属の種類	遷移金属の濃度 (at%)	磁気モーメント ( $\mu_B$ )	強磁性転移温度 (度 K)
V	5	1.05	90
Cr	5	2.85	160
Mn	5	4.00	110

[0036]

[Table 2]

遷移金属の種類	遷移金属の濃度 (at%)	磁気モーメント ( $\mu_B$ )	強磁性転移温度 (度 K)
V	25	1.88	690
Cr	25	2.94	860
Mn	25	3.96	-280 (反強磁性)

[0037] as mentioned above, V, and Cr or Mn -- electron spin  $s = \frac{1}{2}$  -- it turns out that it will be in high spin state with 1,  $\frac{3}{2}$ , and the ferromagnetism interaction between spin and a ferromagnetic transition temperature can be adjusted, and it can control by changing the concentration clearly [ this Table 1 and 2 and a row ] also from drawing 3 [ 2 and 2 ] In addition, as for a ferromagnetic transition temperature, it is desirable practically to make it become 300 degrees K or more.

[0038] Furthermore, this invention persons found out that each magnetic properties could be made to have while being able to adjust the state of a hole or an electron by carrying out one or more sort mixed crystal of the transition-metals element of the antiferromagnetism of at least one sort and others of V, and Cr or Mn. For example, mixed crystal of the Fe of other antiferromagnetism was carried out to V, Cr, or Mn, Cr, and Fe, Mn and Fe were made into 25 in all at(s)%, and x of  $V_{0.25-x}Fe_xGa_{0.75}N$  was changed variously. [ V, Fe, and ] Consequently, as shown in drawing 4, a ferromagnetic transition temperature can be changed a lot, and it can consider as 0 degree K by  $x = 0.12$ , and can be set as a desired ferromagnetic transition temperature by selecting the range of  $x = 0-0.12$ .

[0039] moreover, Cr, and Mn and Fe -- the same -- 25 in all at(s)% -- mixed crystal can be carried out and x of  $Cr_{0.25-x}Fe_xGa_{0.75}N$  or  $Mn_{0.25-x}Fe_xGa_{0.75}N$  can be changed variously Moreover, although not illustrated, the magnetic moment according to both mixed rate is acquired also about the magnetic moment.

[0040] Although the ferromagnetic property was changed by doping one or more sorts of transition-metals elements of the antiferromagnetism of at least one sort and others of V, and Cr or Mn, even if each above-mentioned example dopes n type dopant or p type dopant, it can change the amount of a hole or an electron similarly, and can change the ferromagnetic state. In this case, n type dopant or p type dopant is d of the transition-metals element which goes into the conduction band and valence band of GaN, and is near it. Although the dopant doped not necessarily is not acts altogether as it is in order to act on an electron, by acting on d electron, the ferromagnetic state is changed and change is also given to a ferromagnetic transition temperature.

[0041] for example, the effect of adding Cr to Mn of the above-mentioned [ that the effect same with adding Fe further to V, above-mentioned Cr, and above-mentioned Mn is acquired and doping n type dopant, meaning supplying an electron and carrying out mixed crystal of V, Cr, or Mn by doping n type dopant dopes p type dopant with Mn ] and this appearance is acquired

[0042] For example, the example which change of -(total energy of ferromagnetic state) =  $E$  by doping of n type dopant or p type dopant (an electron or hole) (total energy of an antiferromagnetism spin-glass state) made carry out mixed crystal of the remarkable Cr to GaN shows the relation of  $E$  to the high impurity concentration (at%) when doping an impurity to drawing 5.

[0043] Thus, since ferromagnetism is stable with introduction of a hole and ferromagnetism disappears by the electronic dope on the other hand, the ferromagnetic property can be adjusted. Although transition-metals elements, such as V and Mn, show ferromagnetism from the first and there is no such big change like this between antiferromagnetism spin-glass states, the same ferromagnetic state can be changed and a ferromagnetic transition temperature can be adjusted. In addition, unlike the adjustment which carries out mixed crystal of the transition metals of the above-mentioned [ the adjustment by this dopant ], the magnetic moment itself maintains the value which becomes settled according to the kind of transition metals which carried out mixed crystal to GaN.

[0044] As an n type dopant, Si, germanium, or O can be used and these nitrides can also be used as a raw material of doping. Moreover, as donor concentration, it is desirable that it is three or more [  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ]. For example, if it dopes about  $10^{20} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  to three, it is equivalent to about 1 - 10% of the above-mentioned mixed-crystal rate. Moreover, as a p type dopant, Mg, and Be or C can be used as mentioned above. In this case, although it is hard to dope p type dopant, p type

concentration can be enlarged by doping n type dopant slightly simultaneously.

[0045] As a result of repeating examination further wholeheartedly, the transition metals which carry out mixed crystal to a III-V group system nitride this invention persons by V, Cr, or Mn By the wavelength of the minimum to penetrate differing and carrying out one or more kind mixed crystal of the transition-metals element of at least one sort and others of V, Cr, or Mn The minimum wavelength of the light to penetrate could be adjusted and it found out that the light filter which cuts the light below desired wavelength could be formed.

[0046] That is, the ferromagnetic III-V group system nitride which makes the light of desired wavelength penetrate is obtained. The minimum wavelength of the light penetrated when carrying out mixed crystal of V, Cr, or Mn to 25at%GaN became as it was shown in Table 3.

[0047]

[Table 3]

遷移金属の種類	遷移金属の濃度 (at%)	最小波長 (nm)
GaN : V	25	400
GaN : Cr	25	390
GaN : Mn	25	380

That is, according to this example, a transparent ferromagnetic magnet can be obtained to the light of desired wavelength.

[0048] As mentioned above, according to this invention, by the kinetic energy of the hole introduced by the metallic element itself by which mixed crystal is carried out, or an electron, a total energy can be changed, and since the hole or electron introduced so that the total energy may be reduced is adjusted, a ferromagnetic state can be stabilized. Moreover, the size and sign of a magnetic interaction between metal atoms can change with the holes or electrons which are introduced, and a ferromagnetic state can be stabilized by controlling these by the hole or electron.

[0049] In the above-mentioned example, as a method of forming the thin film of a III-V group system nitride, although MBE (molecular beam epitaxy) equipment was used, membranes can be similarly formed with MOCVD (organic metalization study vapor growth) equipment. In this case, metallic materials, such as Ga, aluminum, and transition metals, are introduced in an MOCVD system as organometallic compounds, such as for example, a dimethyl gallium and dimethyl aluminum. If such an MBE method, the MOCVD method, etc. are used, membranes can be formed by non-equilibrium and a transition-metals element etc. can be doped by desired concentration.

[0050] As a grown method of membrane formation, not only these methods but Ga nitride solid-state, aluminum nitride solid-state, and the solid-state of a transition-metals element metal can be used as a target, and a thin film can be formed also by the laser ablation method which forms membranes while spraying the activated dopant on a substrate.

[0051] Furthermore, when doping a transition-metals element and its oxide as a raw material, the efficient consumer response plasma which carries out electronic excitation and which is made into the shape of an atom by the radio wave, laser, the X-ray, or the electron ray can also be used. n type dopant and p type dopant can use efficient consumer response plasma similarly. By using such efficient consumer response plasma, there is a merit that it can be made the shape of an atom and can dope to high concentration.

[0052]

[Effect of the Invention] According to this invention, only by making a III-V group system nitride contain at least one sort of V, and Cr or Mn By combining with ZnO, transparent conduction oxide (TCO), and optical fiber which are used as already realized n type and a p type transparent electrode, since a ferromagnetic single crystal is obtained It becomes applicable to the information communication highly efficient as an optoelectronics material ranging from the light to a quantum computer, a mass magneto-optic recording, and an ultraviolet region, and a quantum computer.

---

[Translation done.]